

van der Waals錯体、ROR-CO<sub>2</sub>とROR-OCS(R=R=CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>; R=CH<sub>3</sub>, R=CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)の  
量子化学計算

(城西大・理) 岩橋 佳奈子, 紺野 東一, 尾崎 裕

<序論> ジメチルエーテルと二酸化炭素とのvan der Waals錯体、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>に対して、液体アルゴン中で赤外スペクトル<sup>1)</sup>が測定され、その後マイクロ波分光<sup>2)</sup>が行われている。硫化カルボニルとの類似錯体、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-OCS<sup>3)</sup>に対してはマイクロ波分光のみが行われている。しかしながら、ジエチルエーテルとの同種の錯体、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-OCS、同様にメチルエチルエーテルとの錯体、CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-OCSについては報告がない。そこで今回、これらの錯体の量子化学計算をGaussian03を用いて、これら類似の6つの錯体について構造最適化、振動数計算を行い、主に構造の差異、錯体を形成することによるCO<sub>2</sub>、OCS、エーテルモノマー振動モードからの振動数のシフト、電荷の変化等について比較検討をした。

<計算方法・基底系> Hartree-Fock法(HF)、2次のMøller-Plesset摂動法(MP2)、また密度汎関数法としてB3LYPの3種類を用い、基底系には6-311G(d,p)、6-311+G(d,p)、6-311++G(d,p)、6-311++G(2d,2p)を用いた。

<結果・考察> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-OCS、CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-OCSはMP2/6-311++G(2d,2p)、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>と(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-OCSはMP2/6-311+G(d,p)を用いて、最適化された構造を図1に示す。(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>と(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-OCSは、CO<sub>2</sub>あるいは、OCSが(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OのC<sub>2</sub>軸にほぼ垂直となる重原子面C<sub>2v</sub>構造をとったが、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-OCSではOCSのO原子が(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Oの側にやや傾いた構造をとった。これは、文献<sup>1-3)</sup>の結果と一致している。(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-OCSにおけるOCSのO原子の(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O側への傾きは、Paulingのファンデルワールス半径において、O原子(1.4 Å)の方が、S原子(1.85 Å)よりも、小さいことに起因していると考えられる。(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-OCSでは、CO<sub>2</sub>とOCSが(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Oの重原子面外となる構造となった。CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-OCSでは、CO<sub>2</sub>、あるいはOCSが、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-OCSと同様のエーテル重原子面と同一平面にある構造をとるが、CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>に対してさえも、CO<sub>2</sub>のO原子がCH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>のメチル基側にやや傾いた構造となった。これらの錯体に対する構造パラメータを表1に示す。いずれの錯体においても、OCSのC原子とエーテルモノマーのO原子との分子間距離よりも、CO<sub>2</sub>のC原子

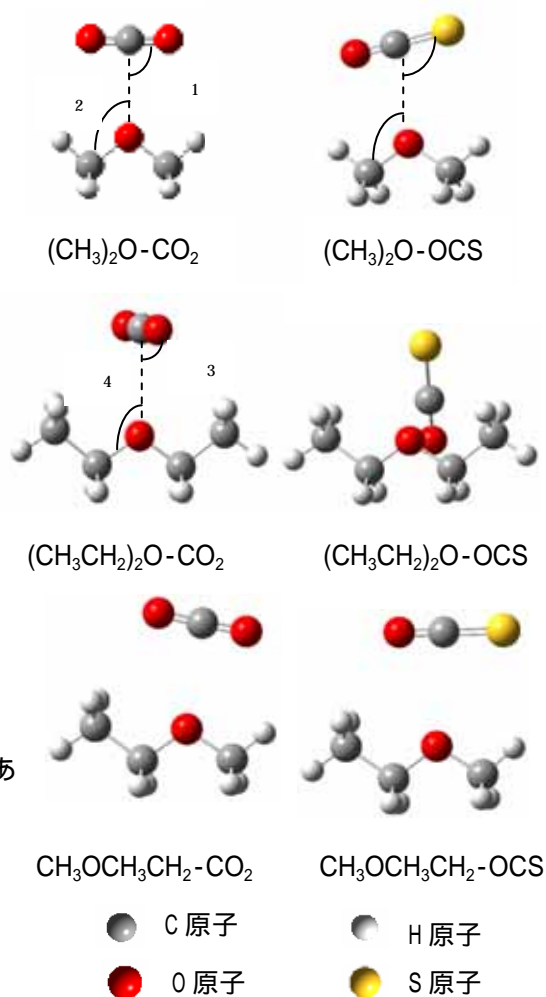


図1. 最適構造

とエーテルモノマーのO原子との分子間距離の方が短くなった。これは、CO<sub>2</sub>とOCSのC原子における Mulliken Charge、CO<sub>2</sub>のC=+0.901、OCSのC=+0.403(MP2/6-311++G(d,p))であることから、CO<sub>2</sub>のC原子の方が、求電子的効果が強くなり、エーテルとCO<sub>2</sub>間の結合強度が増大し、より大きな結合エネルギーを与えているからと考えられる。

これらの錯体とモノマーの構造における振動数計算を行い、モノマー振動モードからの振動数のシフトを計算した。得られた結果を、CO<sub>2</sub>-エーテル錯体とCO<sub>2</sub> 3反対称伸縮バンドに限定して、表2に示す。

表 1. 構造パラメータ(C...O/ , /°)

	本研究				計算値			実験値			
	C...O	1	2	3	4	C...O	1	2	C...O	1	2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>	2.685	91.1	124.2			2.812 <sup>a)</sup> , 2.685 <sup>b)</sup>	91.0	124.4	2.711(1) <sup>b)</sup>		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O-OCS	2.863	97.8	119.1			2.864 <sup>c)</sup>	97.7	120.1	2.916(3) <sup>c)</sup>	96.5(2)	119.9(1)
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>	2.86			90.9	124.1						
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-OCS	2.936			98.1	101.3						
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	2.773	87.7	115.2								
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OCS	2.998	95.3	118.4								

<sup>a)</sup> Ref. 1) MP2/6-311++G(d,p) <sup>b)</sup> Ref. 2) MP2/6-311++G(2d,2p) <sup>c)</sup> Ref. 3) MP2/6-311++G(2d,2p)

表 2. 振動数とShift(cm<sup>-1</sup>)

		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>				(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>			CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>		
		MP2/6-311++G(2d,2p)				MP2/6-311++G(d,p)			MP2/6-311++G(d,p)		
		complex	monomer	freq	shift	freq	freq	shift	freq	freq	shift
CO <sub>2</sub>	2 <sub>a</sub>	642.0	662.9	-20.8	-12.1	643.2	657.6	-14.5	638.1	655.2	-17.0
	2 <sub>b</sub>	667.3	662.9	4.4	4.9	662.6	657.6	5.0	658.0	655.2	2.8
	1	1318.0	1317.0	1.3	2.7	1342.2	1341.4	0.8	1336.8	1335.4	1.3
	3	2396.0	2397.0	-0.7	2.3	2453.3	2456.1	-2.8	2432.1	2432.8	-0.7

計算方法と基底系により、振動数のシフトの値には違いがみられる。(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>において、本研究のCO<sub>2</sub> 3バンドに対応するShiftは-0.7cm<sup>-1</sup>で、Ginderenのab initio(MP2/6-311++G(d,p))計算値は+2.3 cm<sup>-1</sup>と方向が異なった。しかしながら、彼の液体アルゴン中での赤外スペクトルの測定結果は、-1.3 cm<sup>-1</sup>で、本研究の値と同じくレッドシフトしている。

<sup>1)</sup>P.Van Ginderen,W.A.Herrebout,and B.J. Van der Veken, J. Phys. Chem. A 107, 5391-5396 (2003).

<sup>2)</sup>Josh J.Newby, Rebecca A. Peebles, and sean A.Peebles, J.Phys. Chem. A 108, 11234-11240 (2004).

<sup>3)</sup>Josh J.Newby, Rebecca A. Peebles, and sean A.Peebles, J.Phys. Chem. A 108, 7372-7378(2004).